

УДК 546.811'22/24+546.47/49'22/24

ГРЫЦИВ В. И., ТОМАШИК В. Н., ТОМАШИК З. Ф.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ A^{IV}B^{VI} И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОЛОВА

При легировании, эпитаксии, очистке, получении монокристаллов твердых растворов и некоторых других процессах необходимо знать, каким будет химическое взаимодействие между основным компонентом и примесями, между исходными веществами.

Целью настоящего исследования является оценка термодинамической возможности протекания обменных реакций и определение стабильных диагональных сечений при взаимодействии халькогенидов металлов подгруппы цинка с сульфидом, теллуридом и селенидом олова.

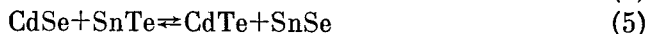
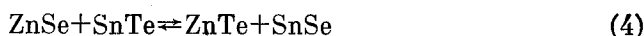
Используя значения температурных зависимостей теплоемкостей, теплот образования, параметров фазовых превращений и стандартных

Термохимические свойства халькогенидов цинка, кадмия, ртути и олова

Веще- ство	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кдж/моль	S_{298}° , дж/моль·град	c_p , дж/моль·град	$T_{пл}$, °K	$\Delta H_{пр}$, кдж/моль
ZnS	205,0 [3]	57,74 [3]	$52,72+5,20 \cdot 10^{-3} T-5,69 \cdot 10^5 T^{-2}$ [4]	1991 [10]	
CdS	159,0 [3]	69,45 [3]	$53,97+3,77 \cdot 10^{-3} T$ [4]	1678 [10]	
HgS	59,4 [3]	89,54 [3]	$45,61+15,48 \cdot 10^{-3} T$ [5]	1093 [6]	
ZnSe	169,0 [3]	69,45 [3]	$50,17+5,77 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1799 [1]	66,9 [7]
CdSe	133,9 [3]	80,75 [3]	$50,00+6,28 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1529 [1]	43,9 [1]
HgSe	54,4 [3]	100,83 [3]	$45,56+14,10 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1073 [1]	
ZnTe	119,2 [3]	80,75 [3]	$46,15+16,07 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1571 [1]	57,7 [1]
CdTe	100,4 [3]	92,05 [3]	$49,33+8,62 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1365 [1]	43,9 [1]
HgTe	41,4 [3]	113,00 [3]	$47,78+13,64 \cdot 10^{-3} T$ [1]	943 [1]	46,0 [1]
SnS	105,0 [2]	76,99 [1]	$45,19+16,57 \cdot 10^{-3} T$ *	1153 [9]	31,6 [8]
SnSe	90,8 [2]	86,19 [2]	$50,63+8,37 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1153 [1]	
SnTe	61,1 [1]	101,25 [1]	$50,63+8,79 \cdot 10^{-3} T$ [1]	1079 [1]	32,6 [1]

* Оценено по методике [4].

энтропий, имеющих в литературе (таблица), мы рассчитали изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_T в зависимости от температуры в тройных взаимных системах на основе халькогенидов олова и соединений A^{IV}B^{VI}. Предполагалось, что при сплавлении возможны следующие обменные реакции





Температурную зависимость теплоемкости сульфида олова рассчитали по схеме, приведенной в [4], а теплоемкость жидких соединений, согласно [9], приняли равной теплоемкости твердых в точке плавления с прибавлением $1,3 \text{ дж/моль}$. Для некоторых реакций ΔG_T рассчитали вплоть до 1500°K . В системах, содержащих SnSe, HgS, HgSe, верхний температурный предел ограничен температурой плавления, так как теплота плавления этих соединений неизвестна, а ее оценка из диаграммы состояния приводит к маловероятным значениям.

Температурная зависимость ΔG_T обменных реакций между исследуемыми халькогенидами представлена на рис. 1, из которого видно, что ΔG_T для реакций между сульфидами, селенидами цинка и кадмия и халькогенидами олова [реакции (1), (2), (4), (5), (7), (8)] находятся в области положительных значений ($\geq 10 \text{ кдж/моль}$). Следовательно, взаимодействие этих соединений в исследуемой области температур не сопровождается обменными химическими реакциями, а соответствующие поли-термические сечения тройных взаимных систем будут квазибинарными.

Характер взаимодействия изменяется в случае халькогенидов ртути. При сплавлении сульфида ртути с теллуридом или селенидом олова [реакции (3), (9)] возможно протекание обменной реакции, так как ΔG_T имеет отрицательное значение ($\Delta G_T \leq -15 \text{ кдж/моль}$). Соответствующие

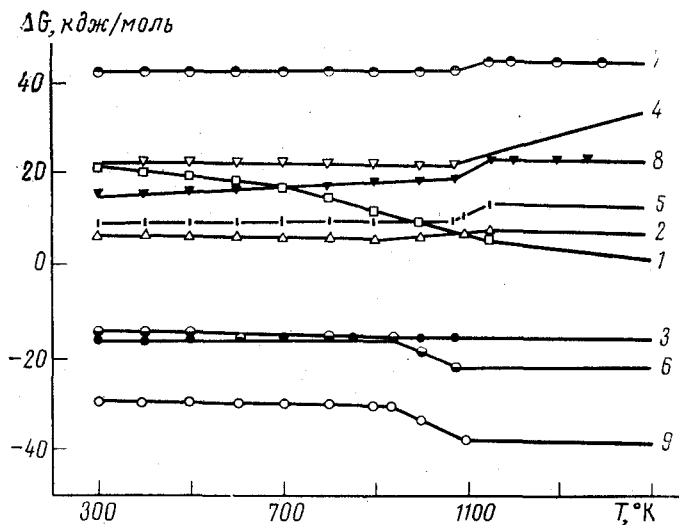


Рис. 1. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций, протекающих в тройных взаимных системах на основе халькогенидов олова и соединений $A^{IV}B^{VI}$ (обозначения см. в тексте)

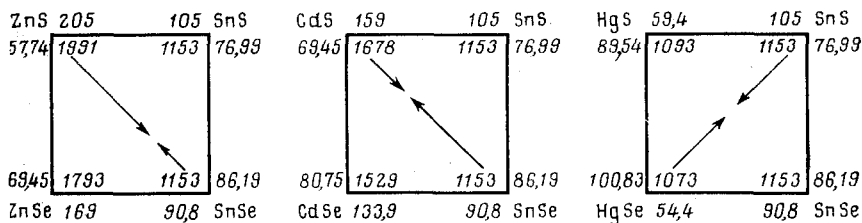


Рис. 2. Термодинамическое критерии выбора квазибинарного сечения в системах $A^{IV}B^{VI} - \text{SnB}^{VI}$ (обозначения см. в тексте)

сечения будут неквазибинарными. Результаты теоретических расчетов показали, что физико-химическое взаимодействие халькогенидов ртути при сплавлении с теллуридом или селенидом олова не подчиняется закономерностям ни в ряду $ZnS - CdS - HgS$, где общий анион, ни в ряду $HgS - HgSe - HgTe$, где общий катион. Такое поведение в первом приближении можно объяснить низкими значениями теплот образования халькогенидов ртути по сравнению с остальными соединениями $A^{IV}B^{VI}$ и халькогенидами олова.

Анализ литературных данных по определению термодинамических свойств халькогенидов цинка, кадмия, ртути и олова показал, что ошибки в измерениях энтальпии образования составляют от $\pm 0,8$ до $\pm 4,0$ кдж/моль, а точность определения величин стандартной энтропии находится в пределах ± 4 дж/моль·град. Таким образом, значения соответствующих термодинамических констант соединений в десятки раз превышают погрешности их измерения, что подтверждает достоверность полученных результатов.

На рис. 2 представлены квадраты некоторых тройных взаимных систем на основе халькогенидов олова и полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$. Цифрами внутри квадратов обозначены температуры плавления соответствующих соединений ($^{\circ}K$), а цифры вне квадрата над и под горизонтальными линиями отвечают энтальпиям образования (кдж/моль), справа и слева от вертикальных линий — стандартным энтропиям (дж/моль·град) указанных соединений. Стрелками отмечены квазибинарные диагональные сечения, полученные в результате термодинамических расчетов изобарно-изотермического потенциала в каждой из приведенных систем.

Из рис. 2 видно, что для всех рассматриваемых систем квазибинарными являются те диагональные сечения, которые образованы парами полупроводниковых соединений, имеющих максимальные и минимальные температуры плавления, энтальпии образования, стандартные энтропии. Эти же условия применимы и для квазибинарных сечений шести не приведенных на рис. 2 тройных взаимных систем, образованных халькогенидами олова и соединениями типа $A^{IV}B^{VI}$.

ВЫВОДЫ

Проведен термодинамический анализ химического взаимодействия в тройных взаимных системах на основе полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ и халькогенидов олова. Показано, что квазибинарными являются те диагональные разрезы, которые образованы парами полупроводниковых соединений, имеющих максимальные и минимальные температуры плавления, энтальпии образования, стандартные энтропии.

Литература

1. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Термодинамика в цветной металлургии, т. 6. М., «Металлургия», 1974.
2. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М., «Наука», 1975.
3. Вишняков А. В., Ковтуненко П. В., Щукина И. К. Тез. докл. I Всесоюз. научн.-техн. конф. М., МИСиС, 1977, с. 22.
4. Верягин У. Д., Маширов В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Rogozкин Б. Д., Коробков И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
5. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, СО АН СССР, 1971.
6. Кулаков М. П. Ж. неорг. химии, т. 21, 513 (1976).
7. Лакеенков В. М., Пелевин О. В. Ж. физ. химии, т. 51, 765 (1977).
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.
9. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. М., Изд-во иностр. лит. 1965.
10. Сысоев Л. А., Райский Э. К., Гурьев В. Р. Ж. неорг. материалы, т. 3, 390 (1967). Житомирский педагогический институт

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Поступила
25 октября 1977 г.